

Catalyst system for preparing acetate and acetic anhydride by carbonylation and its preparing process

Publication number: CN1203122
Publication date: 1998-12-30
Inventor: YUAN GUOQING (CN); LIU ZHONGYANG (CN); PAN PINGLAI (CN)
Applicant: CHINESE ACAD INST CHEMISTRY (CN)
Classification:
- **International:** B01J31/22; C07C51/12; C07C53/08; C07C53/12; B01J31/16; C07C51/10; C07C53/00; (IPC1-7): B01J31/22; C07C51/12; C07C53/08; C07C53/12
- **European:**
Application number: CN19971004497 19970623
Priority number(s): CN19971004497 19970623

[Report a data error here](#)

Abstract of CN1203122

A catalyst system for preparing acetic acid, methyl acetate and acetic acid anhydride by carbonylation under the concerted action of cocatalyst and metallic activator is prepared from two main components, one being the chelated complex generated by the reaction of organic ligand or high-molecular polymer containing oxygen, sulfur, phosphine and nitrogen with rhodium, and features very high activity, gentle reaction condition, no serious restrictions of flash vaporization and no corrosion of polar solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

M916-CN

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

B01J 31/22

C07C 53/12 C07C 53/08

C07C 51/12

[21] 申请号 97104497.X

[43]公开日 1998年12月30日

[11] 公开号 CN 1203122A

[22]申请日 97.6.23

[71]申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080北京市海淀区中关村北1街2号

[72]发明人 袁国卿 柳忠阳 潘平来 王晓筠

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

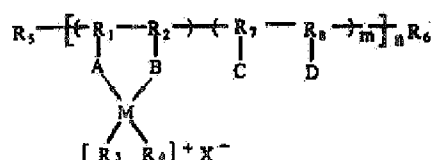
[54]发明名称 一种羰基化制备乙酸、乙醇催化剂体系及其制法

[57]摘要

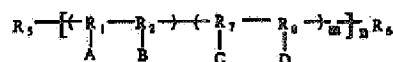
本发明是一种羰基化制备乙酸、乙醇催化剂体系，它是由两种主要成分组成其中一种是含氧，硫，磷，氮的有机配体或高分子聚合物，与铑形成的整合型配合物，该催化剂在助催化剂及另一种金属活性剂的协同作用下羰基合成乙酸，乙酸甲酯，乙醇。该催化剂的活性远远高于低压法甲醇羰基化制乙酸的催化剂，且反应条件温和，反应中避免了极性溶剂的腐蚀和闪蒸工艺的苛刻限制。

权 利 要 求 书

1. 一种羰基化制备乙酸、乙醇催化剂体系, 包括主体催化剂, 金属活性剂, 其特征在于所述的主体催化剂具有N,P,O,S中的两种或两种以上可配位元素的有机化合物及其含有上述特征的单体聚合的高分子聚合物为配体的整合型金属配位结构, 其结构表达式如下:



所述配体结构表达式为:



A,B,C,D 分别代表有机基团中存在的可供配位的N,P,O,S元素, 四种元素可以相同也可以不完全相同。

R_1, R_2, R_7, R_8 , 为烃基或芳基及其衍生物; R_1, R_2, R_7, R_8 , 可以相同也可以不完全相同。

R_5, R_6 为 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ 等有机基团。

R_3, R_4 , 分别代表配位金属的配位有机基团, 为 Cl , I , CO , CH_3COO^- 等。

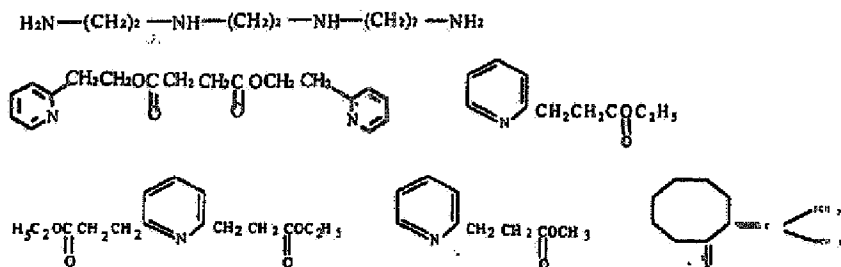
所述的M为该配合物的配位金属。

式中配合物具有 $A \rightarrow M, B \rightarrow M$ 同种或两种不同配位键, 结构中金属与配体之间形成4-14元整合环正一价阳离子结构, 同时, 在该整合结构的邻位存在着可与金属能形成4-13元环的空配位元素。

X^- 为 BPh_4^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , SCN^- , CN^- , Cl^- , BF_4^- 。

所述的金属活性剂为III B, IB, VB, VIB, IA, IIA及稀土化合物。

2. 根据权利要求1所述的一种羰基化制备乙酸、乙醇催化剂体系, 其特征在于所述的有机化合物是具有下列结构的化合物:





3. 根据权利要求1所述的一种羰基化制备乙酸, 乙酐催化剂体系, 其特征在于所述的高分子聚合物指: 聚2-乙烯吡啶, 聚4-乙烯吡啶, 聚2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯, 聚4-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯, 聚丙烯腈, 聚2-乙烯吡啶-丙烯腈, 聚丙烯腈-醋酸乙烯酯, 聚2-乙烯吡啶-巴豆醛, 聚2-乙烯吡啶-丁烯酮, 聚4-乙烯吡啶-丁烯酮, 聚2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯, 聚2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯及相应的季铵盐或采用上述聚合物单体利用交联剂丙烯酸乙二醇双酯, 二乙烯苯进行交联而得高分子聚合物小球。
4. 根据权利要求1所述的一种羰基化制备乙酸, 乙酐催化剂体系, 其特征在于所述的配位金属为 Rh, Ir, Ni, Co, Pd, Ru。
5. 根据权利要求4所述的一种羰基化制备乙酸, 乙酐催化剂体系, 其特征在于所述的配位金属前体指 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCO_3 , CoCl_2 , PdCl_2 , $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等化合物。
6. 根据权利要求1所述的一种羰基化制备乙酸, 乙酐催化剂体系, 其特征在于所述的配体中, $\text{R}_1\text{-A}$, $\text{R}_2\text{-B}$, $\text{R}_3\text{-C}$, $\text{R}_4\text{-D}$, 之间的键为单键, 双键或三键, 可以为硫醇, 硫醚, 硫醚, 醚, 酮及其羧酸衍生物, 吡啶, 咪唑, 胺, 腈及含腈有机物。
7. 根据权利要求1所述的一种羰基化制备乙酸, 乙酐催化剂体系, 其特征在于所述的金属活性剂为 LiH , LiCl , LiOAc , LiCO_3 , MgSO_4 , $\text{CrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuCl , CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCO_3 , LiVO_3 , NaVO_3 , NH_4MoO_4 , CeSO_4 , $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CeO , $\text{LaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 或 LaNO_3 。
8. 根据权利要求7所述的一种羰基化制备乙酸, 乙酐催化剂体系, 其特征在于所述的金属活性剂中的金属存在于空配位体上或存在于反应液中。
9. 根据权利要求1所述的一种羰基化制备乙酸, 乙酐催化剂体系的合成方法, 其特征按下列顺序步骤进行:

1. 主体催化剂的合成: 将含有 N, P, S, O 的配体溶解于甲醇或丙酮中, 1 摩尔的配体溶解于 1-100 摩尔的冰冻的丙酮或甲醇中, 在高速的搅拌及通入 0.1-10MPa 的 CO 的条件下, 在 -10°C — -40°C 滴加溶有 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCO_3 , CoCl_2 , PdCl_2 , $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液, 其中, 甲醇与金属的比为 50-100:1 (摩尔比), 滴加完毕后, 恒温反应 15-120 分钟, 再将溶有 2-15% (摩尔比) 的 BPh_4^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , SCN^- , CN^- , Cl^- , BF_4^- 的水溶液滴加其中, 于 0°C — 40°C 回流, 待产物沉淀后, 用水及乙醚反复洗涤置于室温减压干燥至恒重。

2. 将主体催化剂和金属活性剂分别加入反应釜中, 将甲醇(乙酸甲酯)和碘甲烷按 3:1-8:1 (体积比) 的比例混合成反应液而后加入反应釜中, 主体催化剂中的金属及活性剂的金属的比例为 1: 0-1:10; 其中主体催化剂的用量占整个反应



液体积的1-5%,然后添加适当的溶剂乙酸甲酯,乙酸,它们的比例为1:1-3,占整个催化体系的5-15%(体积比);充入一氧化碳:氢气(100:10-0),在相对温和的条件下(120℃-160℃,2.5 MPa-8.6 MPa),完成羰基化反应。

10. 根据权利要求9所述的一种羰基化制备乙酸,乙酐催化剂体系,其特征在于所述的金属活性剂为 $\text{CrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuCl , CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCO_3 , LiVO_3 , NaVO_3 , NH_4MoO_4 , CeSO_4 , $\text{LaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 或 LaNO_3 。

说明书

一种羰基化制备乙酸、乙酐催化剂体系及其制法

本发明涉及到一种羰基化制备乙酸，乙酐催化剂体系及其制法。

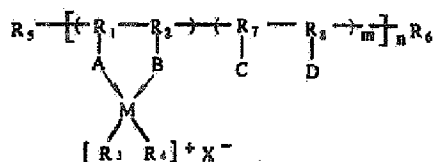
由甲醇羰基化合成乙酸,乙酸甲酯合成乙醇是目前乙酸,乙醇工业中的重要技术路线,美国孟山都公司用低压法均相溶液法制备的小分子铑催化剂,以及采用铑和钨的双金属组分利用小分子有机化合物为配体的催化剂体系,但该催化剂不稳定性,而易使反应逐渐失去活性,为了维持反应系统的活性中心的存在,需要在整个体系中添加85%以上的氢碘酸及其它辅助极性溶剂,反应工艺中必须使用闪蒸工艺,这样,不仅给产品与催化剂分离带来了困难而且还使腐蚀更加严重,仍然未改变需使用催化剂的回收及再生技术这一问题。

专利 EP 277824(1988),以共聚物及高聚物离子交换树脂作催化剂载体来改善分离困难问题,使均相反应变为多相反应,这类载体易与铈形成络合环结构,但该催化剂的活性明显下降,并且受高聚物降解的影响,铈在高聚物表面脱落使分离系统变为复杂,使铈催化剂存在不稳定性,及铈流失严重,分离困难,溶剂腐蚀的缺点,到目前为止仍未工业化。

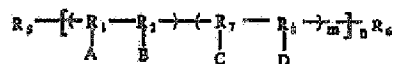
本发明为了克服上述铈催化剂的不稳定性,及铈流失严重,分离困难,溶剂腐蚀的缺点,提出了一种用于羰基化反应制乙酸,乙酐的催化体系,它兼有高反应活性及高反应稳定性及低腐蚀性。

本发明的催化剂体系可由下列三部分组成: 1). 主体催化剂, 指具有 N, P, O, S 中的两种或两种以上的有机化合物及其含有上述特征的单体聚合的高分子为配体的螯合型金属配位化合物, 2). 金属活性剂, 3). 适当溶剂。

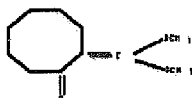
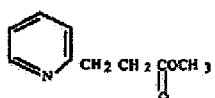
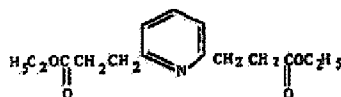
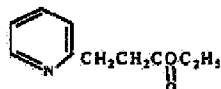
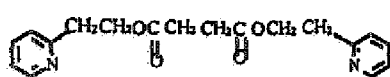
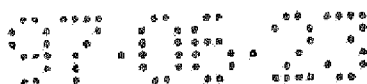
上述的主体催化剂为具有N,P,O,S中的两种或两种以上的有机化合物及其含有上述特征的单体聚合的高分子为配体的螯合型金属配位结构,其结构式如下:



所述配体结构表达式为:



配体中的有机化合物指具有下列结构:



高分子聚合物指:聚2-乙烯吡啶,聚4-乙烯吡啶,聚2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯,聚4-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯,聚丙烯腈,聚2-乙烯吡啶-丙烯腈,聚丙烯腈-醋酸乙烯酯,聚2-乙烯吡啶-巴豆醛,聚2-乙烯吡啶-丁烯酮,聚4-乙烯吡啶-丁烯酮,聚2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯,聚2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯及相应的季铵盐或采用上述单体利用丙烯酸乙二醇双酯,二乙烯苯进行交联而得高分子小球。

式中 $A \rightarrow M$, $B \rightarrow M$ 为同种或两种不同配位基团。

A, B, C, D 分别代表有机基团中存在的可供配位的 N, P, O, S 元素, 四种元素可以相同也可以不完全相同。

$R_1-A, R_2-B, R_3-C, R_4-D$, 之间的键为单键, 双键或三键, 可以为硫醇, 硫酚, 硫醚, 醛, 酮, 酯及其羧酸衍生物, 吡啶, 咪唑, 胺, 腈及含磷有机物; R_1, R_2, R_7, R_8 , 为烃基或芳基及其衍生物 R_1, R_2, R_7, R_8 , 四种结构可以相同也可以不完全相同。

R_5, R_6 为 H, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, 等有机基团。

R_3, R_4 , 分别代表配位金属的配位有机基团, 为 $-\text{Cl}$, $-\text{I}$, CO , CH_3COO^- 等。

式中 $n, m < 10$, 一般指有机配合物; $n, m > 100$, 指含有上述结构的单元均聚及共聚而成的线性或交联小球与金属形成的配合物。

上述结构具有金属与配体之间形成 4-14 元螯合环 (I) 阳离子结构, 同时, 在该螯合结构的邻位存在可与金属能形成 4-13 元环的空配位结构。

所述的 M 为配位金属, 指 Rh, Ir, Ni, Co, Pd, Ru, 它们的前体指 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCO_3 , CoCl_2 , PdCl_2 , $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

X^- 为 BPh_4^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , SCN^- , CN^- , Cl^- , BF_4^- ; 其负离子的前体称为沉淀剂分别为上述的钾, 钠, 锂, 铵盐。

所述的金属活性剂是指催化体系中存在的第二种金属组份, 它们为 IIB, IB, VB, VIB, IA, IIA 及稀土化合物。该第二组分金属离子或与所述的配体中的空配位体发生络合反应形成双金属催化剂或以离子对状态以添加剂的形式



存在于反应液中。这些活性剂指LiH, LiCl, LiOAc, LiCO₃, MgSO₄, CrCl₂·H₂O, CuCl, CuCl₂, CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂, CuCO₃, LiVO₃, NaVO₃, NH₄MoO₄, CeSO₄, Ce(CH₃COO)₂, CeO, LaCl₂·H₂O, La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, LaNO₃。

所述的反应体系中存在适当溶剂是指除反应原料以外的其它混合溶剂均为甲醇羰基化产物即乙酸甲酯、乙酸、水,反应体系无需添加其它如水等极性溶剂。

该主体催化剂合成及使用方法如下:

将含有N,P,S,O元素的配体,溶解于丙酮或甲醇中,(1摩尔的配体溶解于1-100摩尔的丙酮,甲醇中),在-10°C-40°C滴加溶有RhCl₃·3H₂O, [Rh(CO)₂X]₂ (X=I, Br, Cl), IrCl₃·H₂O, NiCl₂, Ni(CH₃COO)₂, NiCO₃, CoCl₂, PdCl₂, RuCl₃·nH₂O, 其中,甲醇与金属的比为50-100:1,(摩尔比),配体与主体金属化合物的比例为0.01-2:1(摩尔比),滴加完毕后,恒温反应15-120分钟,再将溶有2-15%(摩尔比)的BPh₄⁻, CH₃COO⁻, HCO₃⁻, SCN⁻, CN⁻, Cl⁻, BF₄⁻的水溶液滴加其中,于0°C-40°C回流,待产物沉淀后,用0°C的水及乙醚反复洗涤,置于室温减压干燥至恒重。

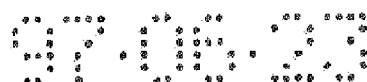
该催化反应如下:

将甲醇(乙酸甲酯)和碘甲烷按3:1-8:1(体积比)的比例混合后加入反应釜中,将主体催化剂、金属活性剂(0-3种)依次加入反应釜中;主体催化剂中的金属及金属活性剂的金属含量的比例为1:0-10;然后添加适当的溶剂乙酸甲酯、乙酸,它们的比例为1:1-3,占整个催化体系的0-20%(体积比);充入一氧化碳至表压为10-30MPa,洗涤三次,然后,充入一氧化碳:氢气(100:10-0)的反应气,在相对温和的条件下(120°C-160°C, 2.5 MPa-8.6 MPa),进行羰基化合成乙酸、乙酸甲酯、乙醇的反应。反应半个小时之后,大部分甲醇及乙酸甲酯都转化为乙酸、乙酸甲酯、乙醇。其转化率达到85%,在整个反应中碘甲烷的浓度始终保持不变,反应中未发现其它杂质等副产物产生,其选择性为>98%。

本发明的催化剂具有下列特征:

1). 上述所述的催化剂体系的核心部分是含有N,P,O,S的主体催化剂。由于配体中含有两种或两种以上的强弱不同的配位给电子体,这样在催化剂金属配位物中存在着强弱两种配位键,强配位能力的授体原子与弱配位能力的受体原子通过具有一定的绕性的碳链相连,形成了同时具有强弱金属配位键的正方平面的配合物。

2). 由于在这类金属配合物中,螯合结构特别是螯合结构中非对称结构(及强配位及弱配位同时存在),使它必然具有优良的热稳定性;同时,由于弱授体配位元素的存在,则在反应加成时易于离解,而螯合环与形成的阳离子和配位



阴离子的共同作用,使一氧化碳在消去后易于与弱受体原子重新配位,因而这类催化剂就有了强的化学稳定性。

3)上述的催化剂形成的螯合结构为非对称结构其中弱的配位键的存在是该系列催化剂高活性的根本所在,使碘甲烷加成过程中,该键易于断裂,形成五配位的中间活性体,当加成产物消去时,该结构的弱配位键随即恢复。

4).上述结构一般为正一价阳离子结构,存在着大量的未参与配位的受体原子,这种空配位的存在使该系列催化剂的性能得到了很大的提高,1).尚未配位的配位体的存在使这类催化剂具有一定的抗毒性,2).使用这类催化剂由于它存在着螯合结构及邻基空配位,使其在反应过程中一氧化碳保护不足条件下,邻基可参与脱去金属配位的小分子,形成三齿及四齿配位结构的螯合体,大大提高了该催化剂的稳定性,解决了以往小分子催化剂的弱点,这一催化剂特点直接优势在于工业中使用避免了复杂的闪蒸工艺,可采用一般蒸馏方法即可,催化剂体系中无需增加象氢碘酸之类的极性介质,对材质的要求及基本投资都大大降低,催化剂的回收及再生装置都相应得到了根本简化,3).上述的未配位的配位体受体原子,易与碘甲烷生成相应的季铵盐及铊盐,从而极有利于助催化剂碘甲烷的充分利用及增加反应体系中的传质过程。

5).上述结构催化剂可载于无机及高分子基质上,所述的高分子基质为接枝的或共聚及改性的高分子基质。

6).该催化剂体系的另一个特点在于使用了含量较高的金属添加剂,使其催化剂中贵金属成份大大减少,可降低为小分子催化剂的30%,而其反应选择性不变的情况下,其反应活性可大大提高为其1-1.5倍,第二种金属的引入一方面大大提高了其催化剂的抗毒性,另一方面也进一步提高了催化剂稳定性及反应最终产物的收率。

7).该催化剂所使用的催化剂的反应条件极其温和,反应体系无需添加极性介质如氢碘酸,仅添加如乙酸甲酯,乙酸,甲醇几种作为溶剂。

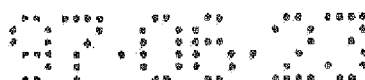
本发明具有以下明显效果:

1).高的反应速度及高选择性

可在一氧化碳的分压为 40kg/cm^2 和 100°C 的温度条件下,进行的羰基化反应,在 140°C ,甲醇转化速度可达到 1200gAcOH/gRh.h ,按转化了的甲醇来计,其乙酸生成率可达到80-90%,在反应过程中从未发现如二甲醚的副产物,其羰基化反应的选择性为99%。

2).耐热及耐化学稳定性

本发明的催化剂的催化活性随着反应温度的增加而增加,达到 190°C 时仍无明显的下降趋势,而在这样的使用温度条件下,其它均相小分子催化剂往往



使活性物种分解而造成反应活性下降,从热重曲线的研究来看,本发明的催化剂在230°C的条件下才开始失重。

3) 温和的反应条件及低腐蚀性

反应温度为100°C-190°C,反应系统的表压为12-60 kg/cm²,搅拌速度大于170转/分,体系中加入甲醇及碘甲烷,催化剂及金属添加剂及适当的溶剂,甲醇转化率能达到并超过孟山都的水平,反应体系中碘甲烷的含量基本保持不变,同时,反应系统简单,无需添加如氢碘酸等极性介质,大大缓解了反应介质对反应装置的腐蚀,并且,在反应系统中由于催化剂的优异的催化热稳定性及化学稳定性,该催化剂系统无需使用复杂的闪蒸工艺,而采用普通的蒸馏工艺即可,这样大大简化了以往的孟山都工艺中的分离复杂,腐蚀性大及设备投资大的缺点。

其明显催化剂的特征如下表所示:

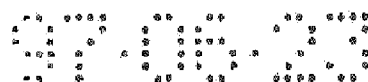
催化剂	实例2	实例6	实例9	实例10	实例11	实例17	实例18	实例19	实例20	实例21	实例22
活性 gAcO H/gR h.h	843	756	673	1032	998	732	1276	936	1435	1153	1893
反应 条件	T: 135°C P: 4.0Mp a	T: 135°C P: 4.0Mp a	T: 165°C P: 5.0Mp a	T: 135°C P: 4.0Mp a	T: 135°C P: 3.0Mp a	T: 135°C P: 3.0Mp a	T: 135°C P: 4.0Mp a	T: 135°C P: 3.0Mp a	T: 135°C P: 4.0Mp a	T: 135°C P: 4.0Mp a	T: 135°C P: 4.0Mp a
选择 性	>99%	>99%	>90%	>97%	>98%	>95%	>98%	>99%	>99%	>99%	>99%
介质	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇	甲醇
产物	乙酸 乙酐	乙酸	乙酸	乙酸	乙酸	乙酸	乙酸	乙酸	乙酸	乙酸	乙酸
分离 条件	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏	普通 蒸馏
稳定 性	1000 h 不失 活	1000 h 不失 活	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成	无 RhI ₃ 生成

实施例1:

取聚2-乙烯吡啶(聚4-乙烯吡啶,或聚丙烯腈)均聚物10g,溶解于50ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中1.5g, Rh₂(CO)₄Cl₂滴加于上述溶液中,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加四苯硼钠的水溶液,沉淀后得到柠檬黄色羰基铑配合物。

实施例2:

取聚2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯共聚物1.0g,溶解于7.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.02g, 二氯四羰基二铑滴加于上述溶液中,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加硼氢化钠的水溶液,沉淀后即可得到柠檬黄色的具有螯合结构的羰基铑配合物。取上述所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)



的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00004摩尔铑/升,反应的一氧化碳的表压4.0Mpa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为90%,乙酸产率40%,乙酸甲酯转化率30%。继续反应2个小时后反应体系开始出现了乙醛,反应5小时后,甲醇转化率为100%,乙酸收率为45%,乙醛收率为23%,催化速度为843 gAcOH/gRh.h。该催化剂连续运行1000小时后其催化活性未显示出任何降低。

实施例3:

取聚4-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 滴加于上述溶液中,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加四苯硼钠的水溶液,沉淀后得到柠檬黄色整合结构的羰基铑配合物。

实施例4:

取聚4-乙烯吡啶-丙烯酸共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 滴加于上述溶液中,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加四苯硼钠的水溶液,沉淀后即可得到柠檬黄色整合结构的羰基铑配合物。

实施例5:

取聚2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g,醋酸镍滴加于上述溶液中,加热到40°C,通入一氧化碳气体(常压),磁力搅拌26小时后,滴加四苯硼钠的水溶液,沉淀后得到镍配合物。

实施例6:

取聚4-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g,三氯化铑滴加于上述溶液中,通入一氧化碳的条件下,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加四苯硼钠的水溶液,沉淀后即可得到柠檬黄色的具有整合结构的铑配合物上述所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00005摩尔铑/升,反应的一氧化碳的表压4.0MPa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为90%,乙酸产率40%,催化速度为756gAcOH/gRh.h。该催化剂连续运行1000小时后其催化活性未显示出任何降低。

实施例7:

取聚4-乙烯吡啶(或2-乙烯吡啶)-丁烯酮共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 滴加于上述溶液中,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加碳酸氢钠的水溶液,沉淀后得到柠檬黄色羰基铑配合物。

实施例8:

取聚4-乙烯吡啶(或2-乙烯吡啶)-巴豆醛共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 滴加于上述溶液中,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加乙酸锂的水溶液,沉淀后即可得到整合结构的羰基铑配合物。

实施例9:



取聚4-乙炔吡啶-丙烯酸甲酯共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g,氯化镍滴加于上述溶液中,通入一氧化碳的条件下,加热到40°C,磁力搅拌30小时后,滴加碳酸钠的水溶液,沉淀后即可得到微绿色的具有螯合结构的镍配合物;取上述所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其镍含量为0.00009摩尔镍/升,添加氧化钕,使Ni/Nd的摩尔比为1.2,反应的一氧化碳的表压5.0Mpa,升温165°C反应2小时,甲醇转化率为90%,乙酸产率40%,乙酸甲酯转化率30%。催化速度为673 gAcOH/gRh.h。

实施例10:

取聚4-乙炔吡啶(2-乙炔吡啶)-丙烯酸甲酯(或丁烯酮)及以二乙烯苯(或丙烯酸乙二醇双酯)交联小球(交联度为5%)1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 滴加于上述溶液中,加热到40°C,磁力搅拌1小时后,滴加硫氰酸钠的水溶液,沉淀后即可得到柠檬黄色的具有螯合结构的羰基铑配合物;取上述所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00004摩尔铑/升,添加 $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 或 LaNO_3 ;使Rh/La的摩尔比为1.2,反应的一氧化碳的表压4.0Mpa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为90%,乙酸产率40%,乙酸甲酯转化率30%。催化速度为1032 gAcOH/gRh.h。

实施例11:

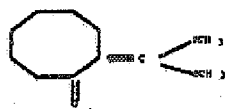
取聚4-乙炔吡啶(或2-乙炔吡啶)-丁烯酮共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.03g三氯化铑滴加于上述溶液中,加热到40°C,通入一氧化碳的条件下,磁力搅拌1小时后,滴加碘化钠的水溶液,沉淀后即可得到柠檬黄色的具有螯合结构铑配合物;取上述所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00004摩尔铑/升,添加 Gl_2O_3 ,使Rh/Gl的摩尔比为1.5,反应体系添加10%的乙酸甲酯及5%的乙酸的混合溶剂,反应的一氧化碳的表压3.0Mpa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为95%,催化速度为998 gAcOH/gRh.h。

实施例12:

取聚4-乙炔吡啶(或2-乙炔吡啶)-丁烯酮共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.05g,三氯化钌滴加于上述溶液中通入一氧化碳及氢气的混合物,加热到40°C,磁力搅拌14小时后,滴加四苯硼钠的水溶液,沉淀后即可得到暗红色的具有螯合结构的羰基钌配合物。

实施例13:

取配体

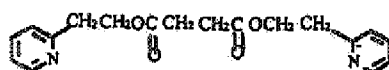


1g, 溶解于10ml 丙酮中, 在磁力搅拌的条件下使之完全溶解或, 加入2g $\text{Rh}_2(\text{CO})_4$, 后保持20°C 下搅拌30min 后, 滴加2% 的KI 溶液3ml, 随之产生沉淀经过沉淀后经过洗涤过滤, 干燥, 即可得到红棕色螯合结构配合物。

实施例14:

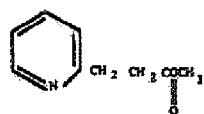
取 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ 配体3g, 溶解于丙酮中, 加入1g RhCl_3 后, 通入纯一氧化碳, 在磁力搅拌的条件下30°C 回流23 小时, 滴加4% 四苯硼钠的水溶液4ml, 待反应结束后, 经乙醚洗涤, 干燥随即可得红棕色具有螯合型结构配合物。

实施例15:



取 配体5g, 溶解于丙酮中, 加入2g $\text{Rh}_2(\text{CO})_4$, 的甲醇溶液, 通入纯一氧化碳, 在磁力搅拌的条件下, 30°C 回流2 小时, 滴加2% 的四苯硼钠的水溶液, 随即产生沉淀后经过洗涤, 干燥, 即可得到淡黄色具有螯合结构的配合物。

实施例16



取 配体5g, 溶解于丙酮中, 加入2g $\text{Rh}_2(\text{CO})_4$, 的甲醇溶液, 通入纯一氧化碳, 在磁力搅拌的条件下, 30°C 回流2 小时, 滴加2% 的四苯硼钠的水溶液, 随即产生沉淀后经过洗涤, 干燥, 即可得到淡黄色螯合结构的配合物。

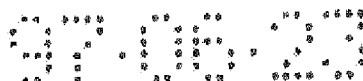
实施例17:

取实施例18中配合物, 加入高压釜中, 甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中, 其铑含量为0.00004 摩尔铑/升, 一氧化碳的表压4.0Mpa, 升温135°C 反应2 小时, 甲醇转化率为85%, 乙酸产率40%, 乙酸甲酯转化率30%. 催化速度为723 gAcOH/gRh.h.

实施例18:

取实施例17中所做的配合物, 加入高压釜中, 甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1) 的混合物倾入釜中, 其铑含量为0.00004 摩尔铑/升, 添加, CaSO_4 或 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 使Rh/Ce 的摩尔比为1.2, 反应的一氧化碳的表压4.0Mpa. 升温135°C 反应2 小时, 甲醇转化率为96%, 乙酸产率40%, 乙酸甲酯转化率30%. 催化速度为1276gAcOH/gRh.h.

实施例19:



取聚4-乙烯吡啶(或2-乙烯吡啶)、丁烯酮共聚物1.0g,溶解于5.0ml丙酮中,将溶于20ml的甲醇中0.03g三氯化铑滴加于上述溶液中,加热到40°C,通入一氧化碳的条件下,磁力搅拌1小时后,滴加碘化钠的水溶液,沉淀后即可得到柠檬黄色的具有整合结构铑配合物;取上述所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00004摩尔铑/升,添加CuCl, CuCl₂, CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂或CuCO₃,使Rh/Cu的摩尔比为1.5,反应体系添加10%的乙酸甲酯及5%的乙酸的混合溶剂,反应的一氧化碳的表压3.0Mpa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为99%,催化速度为936 gAcOH/gRh.h。

实施例20:

取实施例7中所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00004摩尔铑/升,添加LiVO₃ NaVO₃,使Rh/V的摩尔比为1.2,反应的一氧化碳的表压4.0Mpa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为96%,乙酸产率46%,乙酸甲酯转化率26%,催化速度为1435 gAcOH/gRh.h。

实施例21:

取实施例8中所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00004摩尔铑/升,添加NH₄MoO₄,使Rh/Mo的摩尔比为1.2,反应的一氧化碳的表压4.0Mpa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为94%,乙酸产率42%,乙酸甲酯转化率29%,催化速度为1153 gAcOH/gRh.h。

实施例22:

取实施例7中所做的配合物,加入高压釜中,甲醇与碘甲烷(体积比为6.5:1)的混合物倾入釜中,其铑含量为0.00004摩尔铑/升,添加CrCl₂·H₂O,使Rh/Cr的摩尔比为1.2,反应的一氧化碳的表压4.0Mpa,升温135°C反应2小时,甲醇转化率为96%,催化速度为1083 gAcOH/gRh.h。